



(10) 授权公告号 CN 114402009 B

(45) 授权公告日 2025. 01. 07

(21) 申请号 202080064632.8	(72) 发明人 远藤贵文
(22) 申请日 2020.10.27	(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247 专利代理师 马妮楠 段承恩
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 114402009 A	
(43) 申请公布日 2022.04.26	(51) Int.Cl. C08G 59/42 (2006.01) C08K 5/092 (2006.01) C08L 101/06 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01) G03F 7/11 (2006.01) H01L 21/306 (2006.01)
(30) 优先权数据 2019-195504 2019.10.28 JP	
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2022.03.15	(56) 对比文件 JP 2010217306 A, 2010.09.30 审查员 任淑杰
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/JP2020/040162 2020.10.27	
(87) PCT国际申请的公布数据 W02021/085397 JA 2021.05.06	
(73) 专利权人 日产化学株式会社 地址 日本东京都	权利要求书5页 说明书25页

(54) 发明名称
含有多元羧酸的、药液耐性保护膜

(57) 摘要
本发明提供在半导体基板加工时具有耐湿蚀刻液的良好掩模(保护)功能、高干蚀刻速度,进一步对高低差基板也被覆性良好,埋入后的膜厚差小,能够形成平坦的膜的保护膜形成用组合物和使用该组合物而制造的保护膜、带有抗蚀剂图案的基板和半导体装置的制造方法。一种耐半导体用湿蚀刻液的保护膜形成用组合物,其包含:(A)包含至少3个羧基的化合物、(B)树脂或单体、和溶剂。优选上述(A)包含至少3个羧基的化合物具有环结构。优选上述环结构选自碳原子数6~40的芳香族环、碳原子数3~10的脂肪族环和杂环。

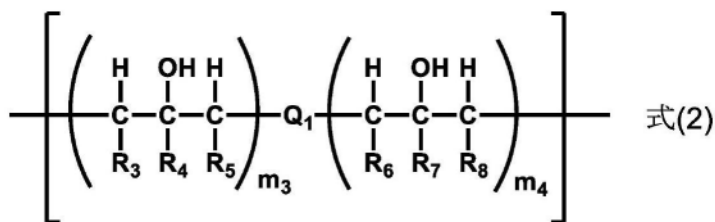
1. 一种耐半导体用湿蚀刻液的保护膜形成用组合物,其包含:

(A) 包含至少4个羧基的化合物、

(B) 二环氧化合物 (C) 与2官能以上的产质子化合物 (D) 的反应生成物 (B1) 的具有下述式 (2) 的单元结构的树脂、或者多官能环氧化合物与产质子化合物的反应来获得的单体内具有至少1个羟基的单体 (B2)、和

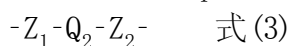
溶剂,

所述包含至少4个羧基的化合物 (A) 具有环结构,所述环结构选自碳原子数6~40的芳香族环、碳原子数3~10的脂肪族环和杂环,

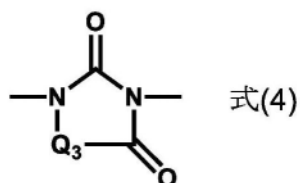


在式 (2) 中, R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自独立地表示氢原子、甲基或乙基, Q_1 表示2个碳原子间的二价有机基, m_3 和 m_4 各自表示1,

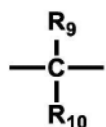
所述式 (2) 的 Q_1 由下述式 (3) 或者下述式 (4) 表示,



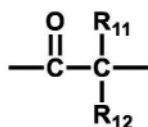
在式 (3) 中, Q_2 表示直接键合、可以被 -O-、-S- 或 -S-S- 中断的碳原子数1~10的亚烷基、碳原子数2~6的亚烯基、或具有至少1个碳原子数3~10的脂环式烃环或碳原子数6~14的芳香族烃环的二价有机基, 上述二价有机基可以被选自碳原子数1~6的烷基、碳原子数2~6的烯基、碳原子数2~6的炔基、卤原子、羟基、硝基、氰基、亚甲基、碳原子数1~6的烷氧基、碳原子数1~6的烷氧基羰基和碳原子数1~6的烷硫基中的至少1个基取代, Z_1 和 Z_2 分别表示 -COO-、-O-、-S- 中的任一者;



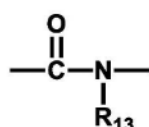
在式 (4) 中, Q_3 表示下述式 (5)、式 (6) 或式 (7),



式(5)



式(6)



式(7)

在式 (5)、式 (6) 和式 (7) 中, R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~6的烷基、碳原子数3~6的烯基、苄基或苯基, 上述苯基可以被选自碳原子数1~6的烷基、卤原子、硝基、氰基、碳原子数1~6的烷氧基和碳原子数1~6的烷硫基中的至少1个取代, R_{11} 与 R_{12} 也可以彼此结合而形成碳原子数3~6的环。

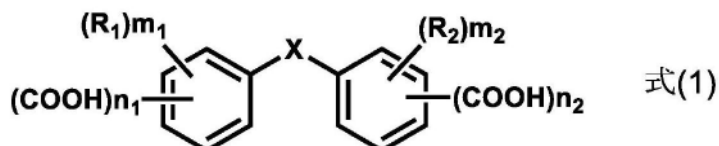
2. 根据权利要求1所述的耐半导体用湿蚀刻液的保护膜形成用组合物, 所述杂环选自咪喃、吡咯、吡喃、咪唑、吡唑、噁唑、噻吩、噻唑、噻二唑、咪唑烷、噻唑烷、咪唑啉、二噁烷、

吗啉、二嗪、噻嗪、三唑、四唑、二氧戊环、哒嗪、嘧啶、吡嗪、哌啶、哌嗪、吡咯、嘌呤、喹啉、异喹啉、奎宁环、色烯、噻蒎、吩噻嗪、吩噻嗪、咕吨、吡啶、吩嗪、呋唑和三嗪。

3. 根据权利要求2所述的耐半导体用湿蚀刻液的保护膜形成用组合物,所述三嗪选自包含三嗪酮的化合物、包含三嗪二酮的化合物和包含三嗪三酮的化合物。

4. 根据权利要求1所述的耐半导体用湿蚀刻液的保护膜形成用组合物,所述碳原子数6~40的芳香族环选自苯和萘。

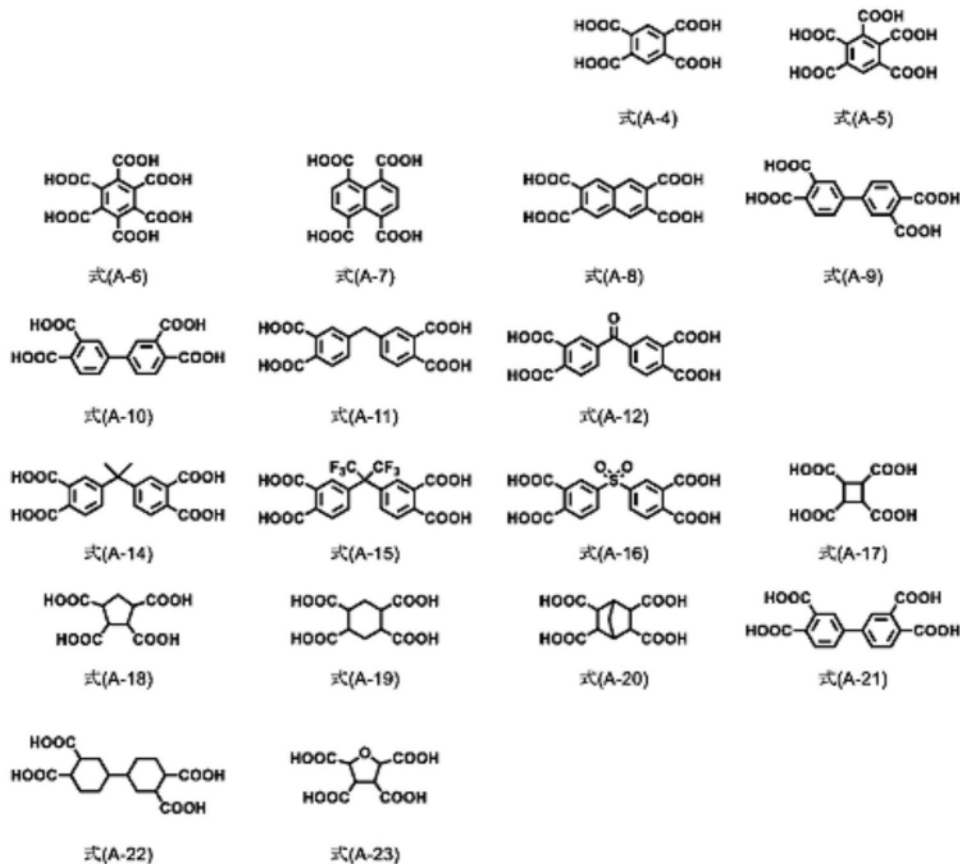
5. 根据权利要求1所述的耐半导体用湿蚀刻液的保护膜形成用组合物,所述包含至少4个羧基的化合物(A)为式(1)所示的化合物,



在式(1)中,X为直接键合、选自 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 和 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 中的2价有机基,

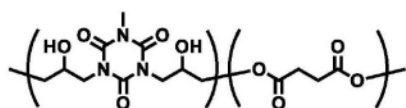
R_1 和 R_2 各自独立地为选自碳原子数1~4的烷基、羟基、氰基、硝基、卤原子和碳原子数1~4的烷氧基中的1价有机基, n_1 和 n_2 各自独立地表示1~5的整数, n_1+n_2 为4~10的整数, m_1 和 m_2 各自独立地表示0~5的整数, m_1+m_2 为0~7的整数。

6. 根据权利要求1所述的耐半导体用湿蚀刻液的保护膜形成用组合物,所述包含至少4个羧基的化合物(A)选自下述化合物,

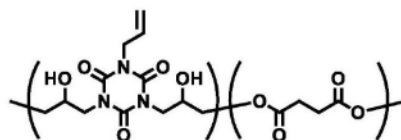


7. 根据权利要求1或2所述的耐半导体用湿蚀刻液的保护膜形成用组合物,所述反应生

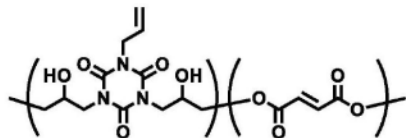
成物(B1)的单元结构选自下述式,



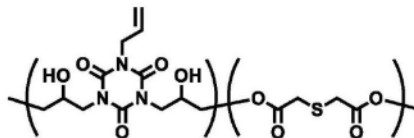
式(B1-1)



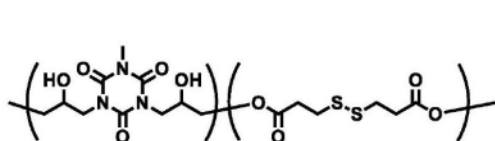
式(B1-2)



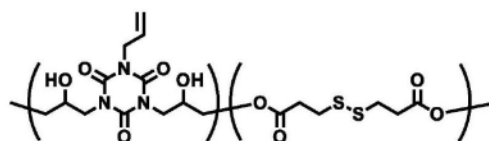
式(B1-3)



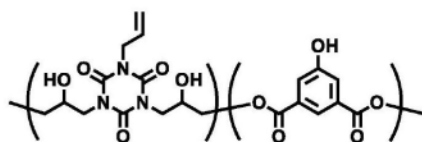
式(B1-4)



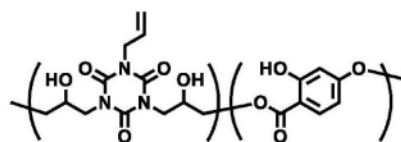
式(B1-5)



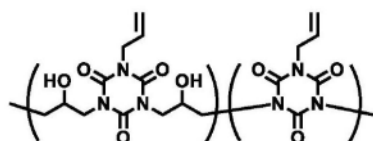
式(B1-6)



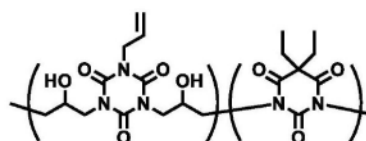
式(B1-7)



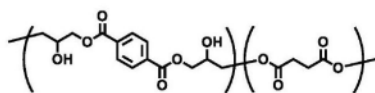
式(B1-8)



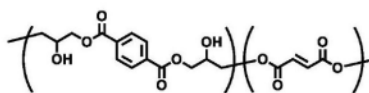
式(B1-9)



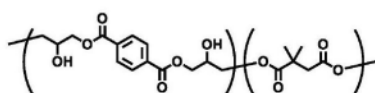
式(B1-10)



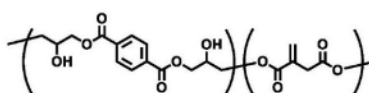
式(B1-11)



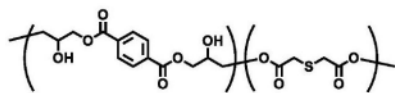
式(B1-12)



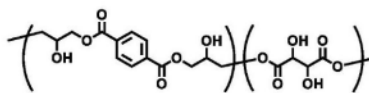
式(B1-13)



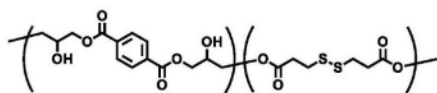
式(B1-14)



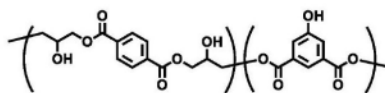
式(B1-15)



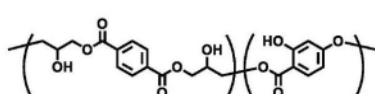
式(B1-16)



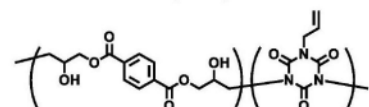
式(B1-17)



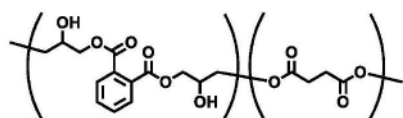
式(B1-18)



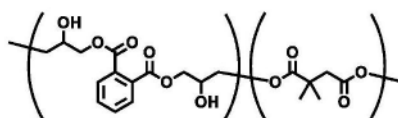
式(B1-19)



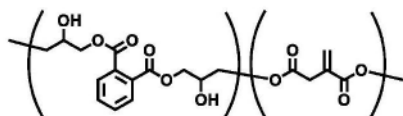
式(B1-20)



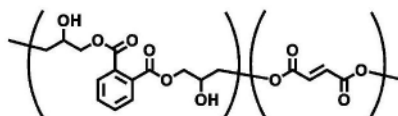
式(B1-21)



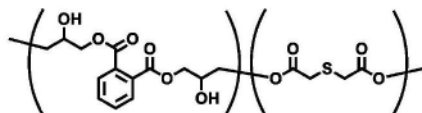
式(B1-22)



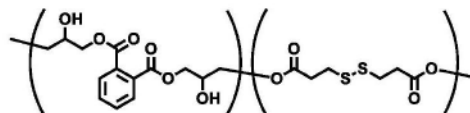
式(B1-23)



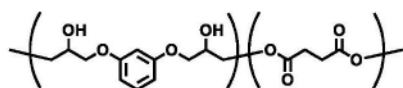
式(B1-24)



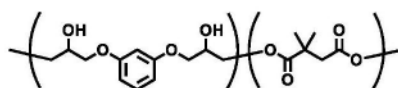
式(B1-25)



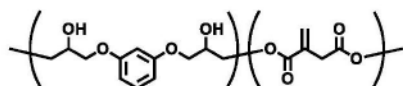
式(B1-26)



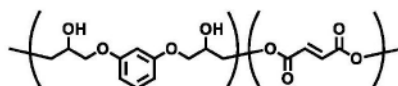
式(B1-27)



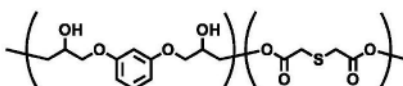
式(B1-28)



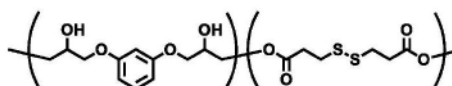
式(B1-29)



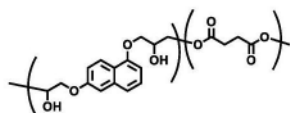
式(B1-30)



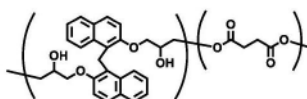
式(B1-31)



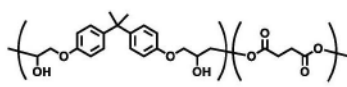
式(B1-32)



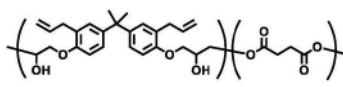
式(B1-33)



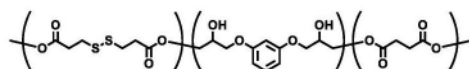
式(B1-34)



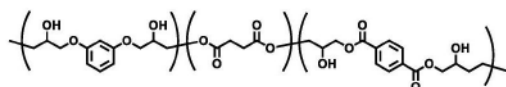
式(B1-35)



式(B1-36)



式(B1-37)



式(B1-38)

8. 根据权利要求1或2所述的耐半导体用湿蚀刻液的保护膜形成用组合物,其进一步包含选自交联剂、交联催化剂和表面活性剂中的至少一种。

9. 根据权利要求1或2所述的耐半导体用湿蚀刻液的保护膜形成用组合物,所述半导体用湿蚀刻液包含过氧化氢水。

10. 根据权利要求9所述的耐半导体用湿蚀刻液的保护膜形成用组合物,所述过氧化氢水为酸性过氧化氢水。

11.一种耐半导体用湿蚀刻液的保护膜,其特征在于,是由权利要求1~10中任一项所述的保护膜形成用组合物形成的涂布膜的烧成物。

12.一种带有抗蚀剂图案的基板的制造方法,其特征在于,包含下述工序:将权利要求1~10中任一项所述的保护膜形成用组合物涂布在半导体基板上并进行烧成而形成作为抗蚀剂下层膜的保护膜的工序;在该保护膜上形成抗蚀剂膜,接着进行曝光、显影而形成抗蚀剂图案的工序,所述制造方法用于半导体的制造。

13.一种半导体装置的制造方法,其包含下述工序:在表面可形成有无机膜的半导体基板上,使用权利要求1~10中任一项所述的保护膜形成用组合物而形成保护膜,在所述保护膜上形成抗蚀剂图案,以所述抗蚀剂图案作为掩模将所述保护膜进行干蚀刻而使所述无机膜或所述半导体基板的表面露出,以干蚀刻后的所述保护膜作为掩模,使用半导体用湿蚀刻液将所述无机膜或所述半导体基板进行湿蚀刻和/或洗涤的工序。

含有多元羧酸的、药液耐性保护膜

技术领域

[0001] 本发明涉及在半导体制造中的光刻工艺中,用于形成特别是对半导体用湿蚀刻液的耐性优异的保护膜的组合物。此外,涉及应用了上述保护膜的带有抗蚀剂图案的基板的制造方法、和半导体装置的制造方法。

背景技术

[0002] 在半导体制造中,在基板与形成在其上的抗蚀剂膜之间设置抗蚀剂下层膜,形成所希望的形状的抗蚀剂图案的光刻工艺是众所周知的。在形成了抗蚀剂图案后进行基板的加工,作为其工序,主要使用干蚀刻,但有时根据基板种类而使用湿蚀刻。在专利文献1和2中公开了包含特定的化合物的耐过氧化氢水溶液的保护膜形成用组合物。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:国际公开第2018/052130号公报

[0006] 专利文献2:国际公开第2018/203464号公报

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 在使用抗蚀剂下层膜作为蚀刻掩模,通过湿蚀刻进行基底基板的加工的情况下,对抗蚀剂下层膜要求在基底基板加工时耐湿蚀刻液的良好掩模功能(即,被掩蔽的部分可以保护基板)。

[0009] 在这样的情况下,该抗蚀剂下层膜作为对基板的保护膜而使用。进一步,在湿蚀刻后将不需要的该保护膜通过干蚀刻而除去的情况下,为了不使基底基板产生损伤,该保护膜要求为可以通过干蚀刻而迅速地除去那样的蚀刻速度快(高蚀刻速率)的保护膜。

[0010] 进一步,也要求对所谓的高低差基板也被覆性良好,埋入后的膜厚差小,能形成平坦的膜的保护膜形成用组合物。

[0011] 以往,为了表现对作为湿蚀刻药液的一的SC-1(氨-过氧化氢溶液)的耐性,使用了应用低分子化合物(例如没食子酸)作为添加剂的方法,但对于解决上述课题有限。

[0012] 本发明的目的是解决上述课题。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 本发明包含以下方案。

[0015] [1]

[0016] 一种耐半导体用湿蚀刻液的保护膜形成用组合物,其包含:

[0017] (A) 包含至少3个羧基的化合物、

[0018] (B) 树脂或单体、和

[0019] 溶剂。

[0020] [2]

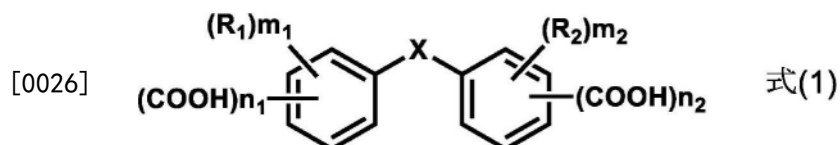
[0021] 根据[1]所述的耐半导体用湿蚀刻液的保护膜形成用组合物,上述包含至少3个羧基的化合物(A)具有环结构。优选上述至少3个羧基与上述环结构直接、或经由碳原子数1~4的亚烷基结合。

[0022] [3]

[0023] 根据[2]所述的耐半导体用湿蚀刻液的保护膜形成用组合物,上述环结构选自碳原子数6~40的芳香族环、碳原子数3~10的脂肪族环和杂环。

[0024] [4]

[0025] 根据[3]所述的耐半导体用湿蚀刻液的保护膜形成用组合物,上述碳原子数6~40的芳香族环选自苯、萘和式(1)所示的化合物,



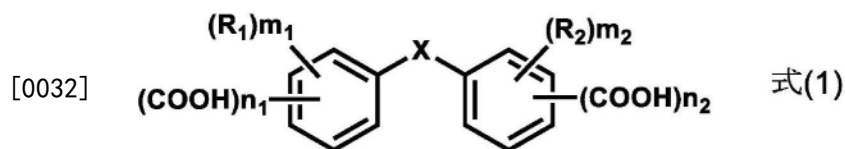
[0027] (在式(1)中,X为直接键合、选自 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 和 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 中的2价有机基,

[0028] R_1 和 R_2 各自独立地为选自碳原子数1~4的烷基、羟基、氰基、硝基、卤原子和碳原子数1~4的烷氧基中的1价有机基, n_1 和 n_2 各自独立地表示1~9的整数, n_1+n_2 为3~10的整数, m_1 和 m_2 各自独立地表示0~7的整数, m_1+m_2 为0~7的整数。),或者,

[0029] 根据[3]所述的耐半导体用湿蚀刻液的保护膜形成用组合物,上述包含至少3个羧基的化合物(A)选自

[0030] (i) 上述碳原子数6~40的芳香族环为苯、或萘的化合物、和

[0031] (ii) 式(1)所示的化合物。



[0033] (在式(1)中,X为直接键合、选自 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 和 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 中的2价有机基,

[0034] R_1 和 R_2 各自独立地为选自碳原子数1~4的烷基、羟基、氰基、硝基、卤原子和碳原子数1~4的烷氧基中的1价有机基, n_1 和 n_2 各自独立地表示1~9的整数, n_1+n_2 为3~10的整数, m_1 和 m_2 各自独立地表示0~7的整数, m_1+m_2 为0~7的整数。)

[0035] [5]

[0036] 根据[1]所述的耐半导体用湿蚀刻液的保护膜形成用组合物,上述树脂或单体(B)在该树脂的单元结构内或单体分子内具有至少1个羟基。

[0037] [6]

[0038] 根据[1]~[5]中任一项所述的耐半导体用湿蚀刻液的保护膜形成用组合物,其进一步包含选自交联剂、交联催化剂和表面活性剂中的至少一种。

[0039] [7]

[0040] 根据[1]~[6]中任一项所述的耐半导体用湿蚀刻液的保护膜形成用组合物,上述半导体湿蚀刻液包含过氧化氢水。

[0041] [8]

[0042] 根据[7]所述的耐半导体用湿蚀刻液的保护膜形成用组合物,上述过氧化氢水为酸性过氧化氢水。

[0043] [9]

[0044] 一种耐半导体用湿蚀刻液的保护膜,其特征在于,是由[1]~[8]中任一项所述的保护膜形成用组合物形成的涂布膜的烧成物。

[0045] [10]

[0046] 一种带有抗蚀剂图案的基板的制造方法,其特征在于,包含下述工序:将[1]~[8]中任一项所述的保护膜组合物涂布在半导体基板上并进行烧成而形成作为抗蚀剂下层膜的保护膜的工序;在该保护膜上形成抗蚀剂膜,接着进行曝光、显影而形成抗蚀剂图案的工序,上述制造方法用于半导体的制造。

[0047] [11]

[0048] 一种半导体装置的制造方法,其包含下述工序:在表面可形成有无机膜的半导体基板上,使用[1]~[8]中任一项所述的保护膜形成用组合物而形成保护膜,在上述保护膜上形成抗蚀剂图案,以上述抗蚀剂图案作为掩模将上述保护膜进行干蚀刻而使上述无机膜或上述半导体基板的表面露出,以干蚀刻后的上述保护膜作为掩模,使用半导体用湿蚀刻液将上述无机膜或上述半导体基板进行湿蚀刻和/或洗涤的工序。

[0049] 发明的效果

[0050] 本发明的保护膜形成用组合物要求在半导体制造中的光刻工艺中,平衡好地具有例如下述特性。(1)在基底基板加工时具有耐湿蚀刻液的良好掩模功能,(2)进一步高于蚀刻速度、和(3)高低差基板的平坦化性优异。通过平衡好地具有这些(1)~(3)的性能,可以容易地进行半导体基板的微细加工。

具体实施方式

[0051] <保护膜形成用组合物>

[0052] 本申请的保护膜形成用组合物是包含(A)包含至少3个羧基的化合物、(B)树脂或单体、和溶剂的耐半导体用湿蚀刻液的保护膜形成用组合物。

[0053] (A)包含至少3个羧基的化合物优选包含3~6个羧基,特别优选包含3或4个羧基。

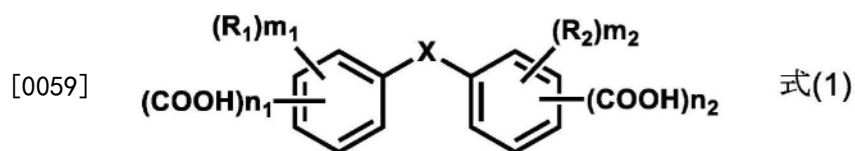
[0054] 优选上述(A)包含至少3个羧基的化合物具有环结构。

[0055] 优选上述环结构选自碳原子数6~40的芳香族环、碳原子数3~10的脂肪族环和杂环。

[0056] 作为上述“碳原子数6~40的芳香环”,可举出苯、萘、蒽、苊、芴、苯并[9,10]菲、非那烯(Phenylene)、菲、茚、茚满、引达省、芘、蒽、花、并四苯、并五苯、晕苯、并七苯、苯并[a]蒽、二苯并菲、二苯并[a,j]蒽等。

[0057] 作为上述“碳原子数3~10的脂肪族环”,可举出环丙烷、环丁烷、环戊烷、环己烷、环庚烷、环辛烷、环壬烷、环癸烷、螺二环戊烷、二环[2.1.0]戊烷、二环[3.2.1]辛烷、三环[3.2.1.0^{2,7}]辛烷、螺[3,4]辛烷等。

[0058] 优选上述碳原子数6~40的芳香族环选自苯、萘,或上述化合物(A)选自式(1)所示的化合物。



[0060] (在式(1)中,X为直接键合、选自 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 和 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 中的2价有机基,

[0061] R_1 和 R_2 各自独立地为选自碳原子数1~4的烷基、羟基、氰基、硝基、卤原子和碳原子数1~4的烷氧基中的1价有机基, n_1 和 n_2 各自独立地表示1~9的整数, n_1+n_2 为3~10的整数, m_1 和 m_2 各自独立地表示0~7的整数, m_1+m_2 为0~7的整数。)

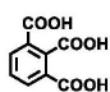
[0062] 作为碳原子数1~4的烷基,可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、环丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基、1-甲基-环丙基、2-甲基-环丙基等。

[0063] 作为碳原子数1~4的烷氧基,可举出甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基等。

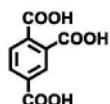
[0064] 作为上述“杂环”,可举出呋喃、吡咯、吡喃、咪唑、吡唑、**噁**唑、噻吩、噻唑、噻二唑、咪唑烷、噻唑烷、咪唑啉、二**噁**烷、吗啉、二噻、噻嗪、三唑、四唑、二氧戊环、哒嗪、嘧啶、吡嗪、哌啶、哌嗪、吡啶、嘌呤、喹啉、异喹啉、奎宁环、色烯、噻蒎、吩噻嗪、吩**噁**嗪、咕吨、吡啶、吩噻、呋唑和三嗪。

[0065] 上述三嗪可以为包含三嗪酮的化合物、包含三嗪二酮的化合物或包含三嗪三酮的化合物,但优选为包含三嗪三酮的化合物。

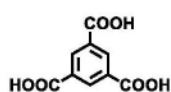
[0066] 作为本申请的具有至少3个羧基的化合物,可以例示例如下述式(A-1)~(A-25),但不限定于此。



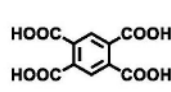
式(A-1)



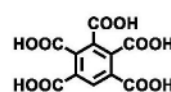
式(A-2)



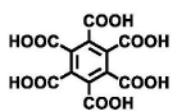
式(A-3)



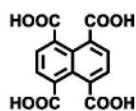
式(A-4)



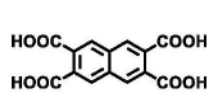
式(A-5)



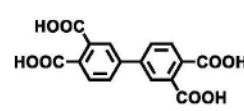
式(A-6)



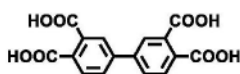
式(A-7)



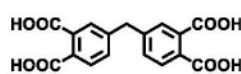
式(A-8)



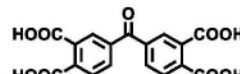
式(A-9)



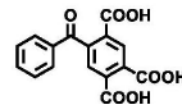
式(A-10)



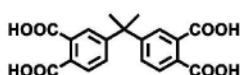
式(A-11)



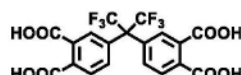
式(A-12)



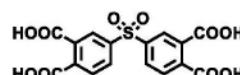
式(A-13)



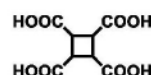
式(A-14)



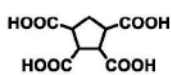
式(A-15)



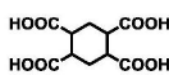
式(A-16)



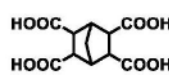
式(A-17)



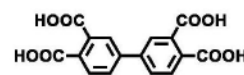
式(A-18)



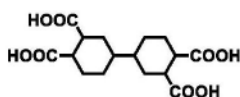
式(A-19)



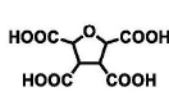
式(A-20)



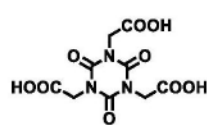
式(A-21)



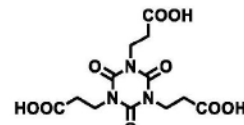
式(A-22)



式(A-23)



式(A-24)



式(A-25)

[0067]

[0068] <树脂、单体>

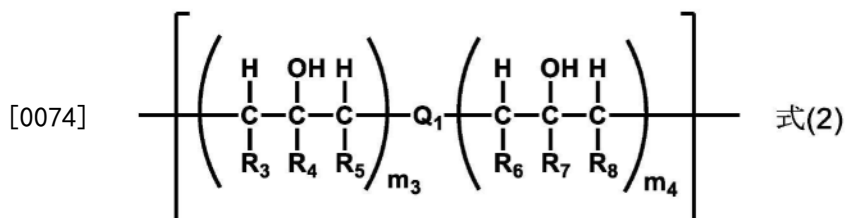
[0069] 本发明的保护膜形成用组合物包含上述 (B) 树脂或单体作为必需成分。

[0070] 作为上述树脂,可以使用重均分子量超过1000 (即可以为1001以上) 的聚合物。该聚合物没有特别限定,可举出例如,聚酯、聚醚、聚醚醚酮、聚酰胺、聚酰亚胺、酚醛清漆树脂、马来酰亚胺树脂、丙烯酸系树脂和甲基丙烯酸系树脂。上述聚合物的重均分子量的上限例如为100,000或50,000。

[0071] 进一步,上述树脂优选在单元结构内具有至少1个羟基。

[0072] 作为上述在单元结构内具有至少1个羟基的树脂,可以为例如,作为二环氧化合物 (C) 与2官能以上的产质子化合物 (D) 的反应生成物 (B1) 的具有下述 (2) 的单元结构的树脂。

[0073] 上述反应生成物可以为包含下述式 (2) 所示的单元结构的物质。

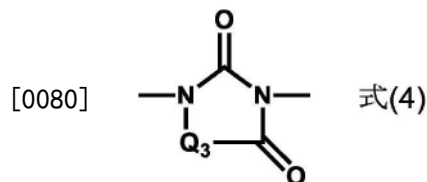


[0075] (在式 (2) 中, R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自独立地表示氢原子、甲基或乙基, Q_1 表示2个碳原子间的二价有机基, m_3 和 m_4 各自独立地表示0或1。)

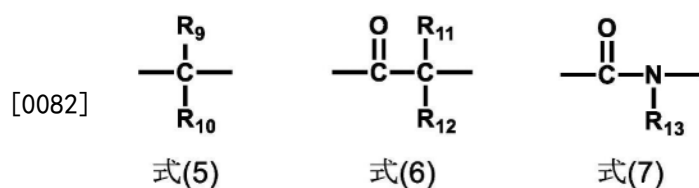
[0076] 上述式 (2) 的 Q_1 可以由下述式 (3) 表示。[0077] $-\text{Z}_1-\text{Q}_2-\text{Z}_2-$ 式 (3)

[0078] (在式(3)中, Q_2 表示直接键合、可以被-O-、-S-或-S-S-中断的碳原子数1~10的亚烷基、碳原子数2~6的亚烯基、或具有至少1个碳原子数3~10的脂环式烃环或碳原子数6~14的芳香族烃环的二价有机基,上述二价有机基可以被选自碳原子数1~6的烷基、碳原子数2~6的烯基、碳原子数2~6的炔基、卤原子、羟基、硝基、氰基、亚甲基、碳原子数1~6的烷氧基、碳原子数1~6的烷氧基羰基和碳原子数1~6的烷硫基中的至少1个基取代。 Z_1 和 Z_2 分别表示-COO-、-O-、-S-中的任一者。)

[0079] 上述式(2)的 Q_1 也可以由下述式(4)表示。

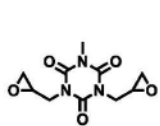


[0081] (在式(4)中, Q_3 表示下述式(5)、式(6)或式(7)。

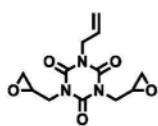


[0083] (在式(5)、式(6)和式(7)中, R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~6的烷基、碳原子数3~6的烯基、苄基或苯基,上述苯基可以被选自碳原子数1~6的烷基、卤原子、硝基、氰基、碳原子数1~6的烷氧基和碳原子数1~6的烷硫基中的至少1个取代, R_{11} 与 R_{12} 也可以彼此结合而形成碳原子数3~6的环。)

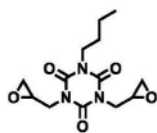
[0084] 作为形成由上述式(2)表示,且 m_3 和 m_4 表示1的结构单元的二环氧化合物(C),可以例示例如,下述式(C-1)~式(C-51)所示的具有2个环氧基的二缩水甘油基醚、具有二缩水甘油基酯的化合物,但不限于于这些例子。



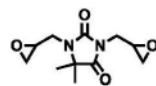
式(C-1)



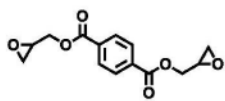
式(C-2)



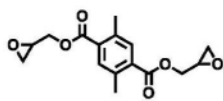
式(C-3)



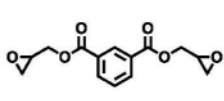
式(C-4)



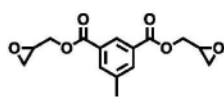
式(C-5)



式(C-6)

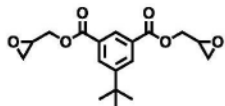


式(C-7)

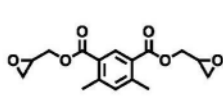


式(C-8)

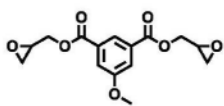
[0085]



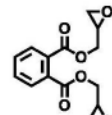
式(C-9)



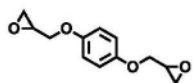
式(C-10)



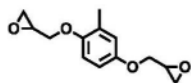
式(C-11)



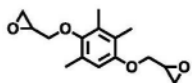
式(C-12)



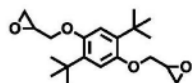
式(C-13)



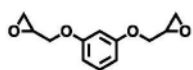
式(C-14)



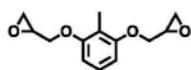
式(C-15)



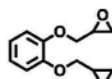
式(C-16)



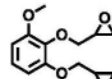
式(C-17)



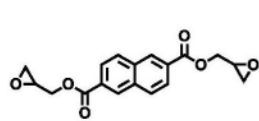
式(C-18)



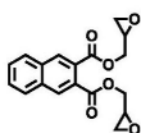
式(C-19)



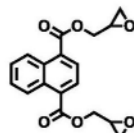
式(C-20)



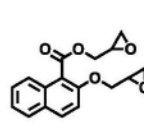
式(C-21)



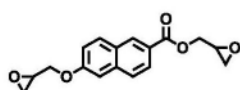
式(C-22)



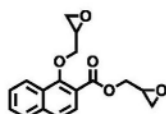
式(C-23)



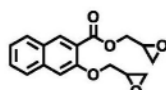
式(C-24)



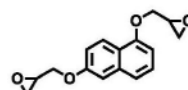
式(C-25)



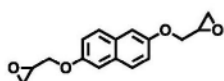
式(C-26)



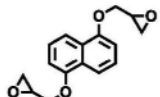
式(C-27)



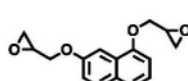
式(C-28)



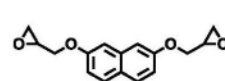
式(C-29)



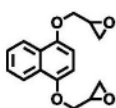
式(C-30)



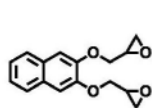
式(C-31)



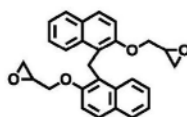
式(C-32)



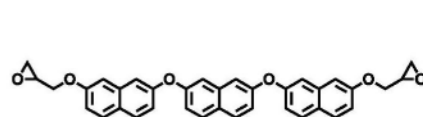
式(C-33)



式(C-34)

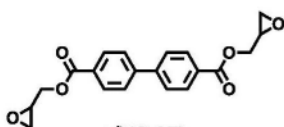


式(C-35)

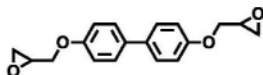


式(C-36)

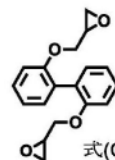
[0086]



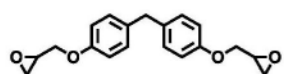
式(C-37)



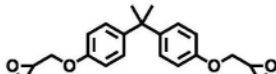
式(C-38)



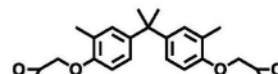
式(C-39)



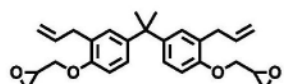
式(C-40)



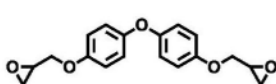
式(C-41)



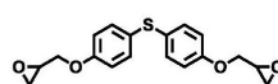
式(C-42)



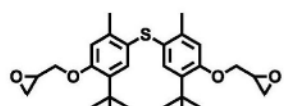
式(C-43)



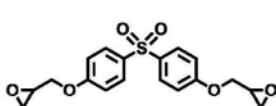
式(C-44)



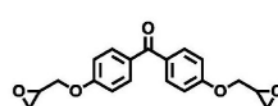
式(C-45)



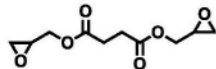
式(C-46)



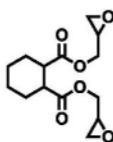
式(C-47)



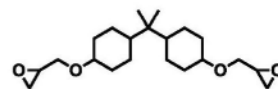
式(C-48)



式(C-49)



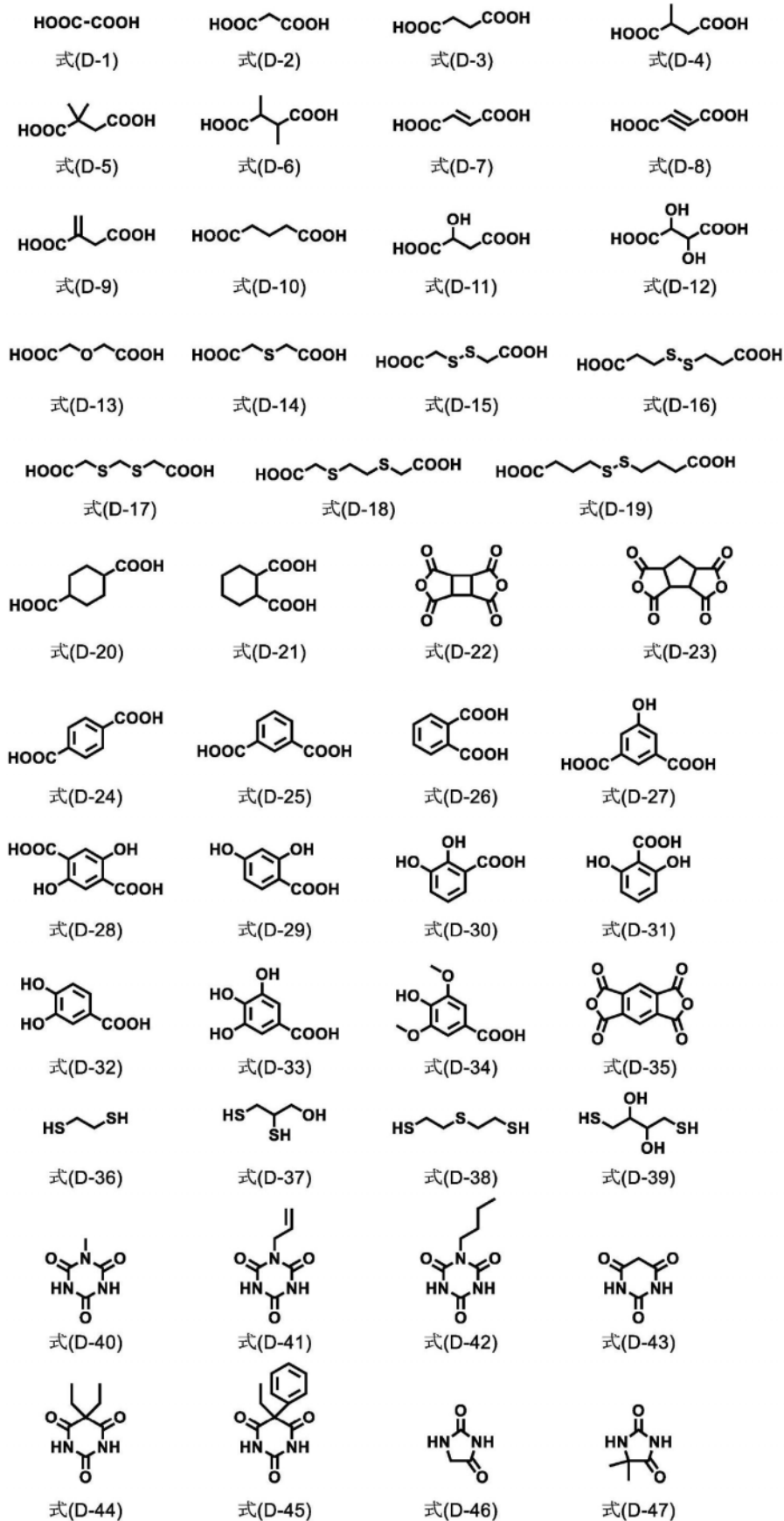
式(C-50)



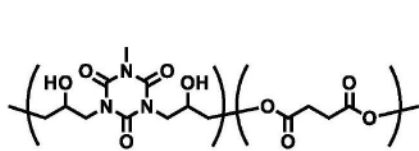
式(C-51)

[0087] 作为形成由上述式(2)表示,且 m_3 和 m_4 表示0的结构单元的2官能以上的产质子化合物(D),可以例示例如,下述式(D-1)~式(D-47)所示的具有2个羧基、羟基苯基或酰亚胺基的化合物、和酸二酐,但不限于这些例子。

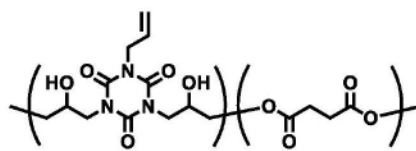
[0088]



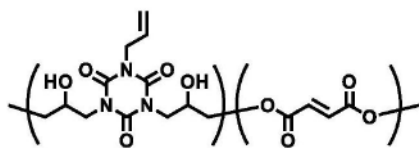
[0089] 此外,二环氧合物(C)与2官能以上的产质子化合物(D)的反应生成物(B1)的单元结构可以例示如下述式(B1-1)~式(B1-38),但不限于于这些例子。



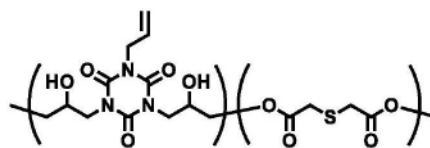
式(B1-1)



式(B1-2)

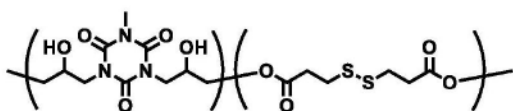


式(B1-3)

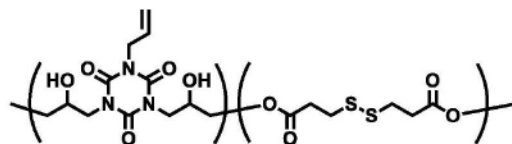


式(B1-4)

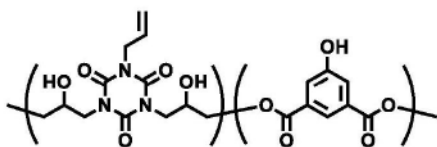
[0090]



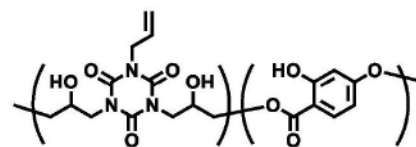
式(B1-5)



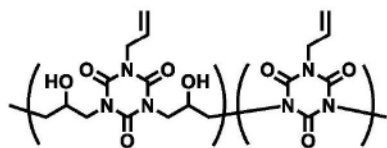
式(B1-6)



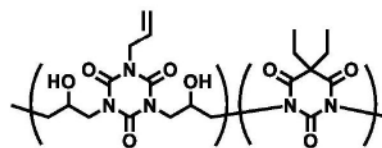
式(B1-7)



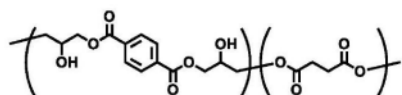
式(B1-8)



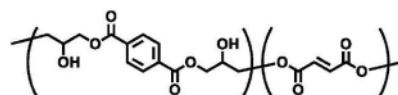
式(B1-9)



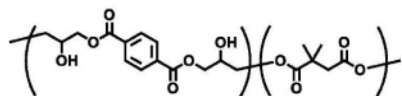
式(B1-10)



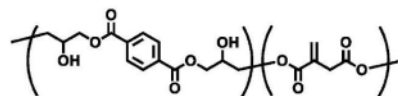
式(B1-11)



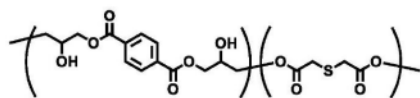
式(B1-12)



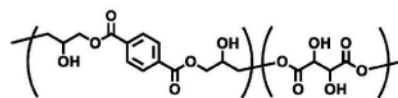
式(B1-13)



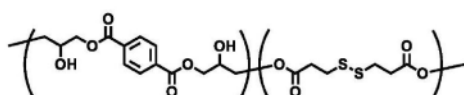
式(B1-14)



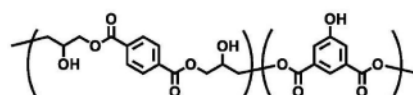
式(B1-15)



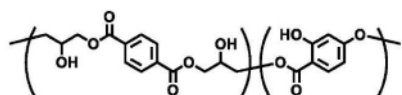
式(B1-16)



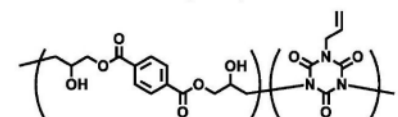
式(B1-17)



式(B1-18)

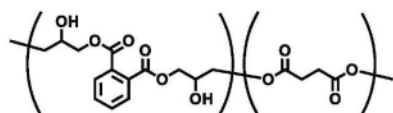


式(B1-19)

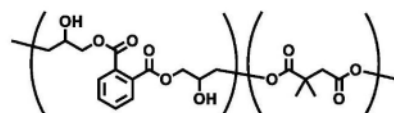


式(B1-20)

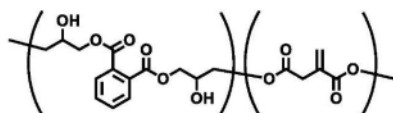
[0091]



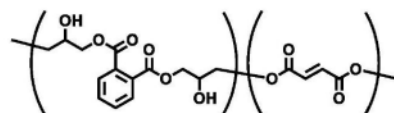
式(B1-21)



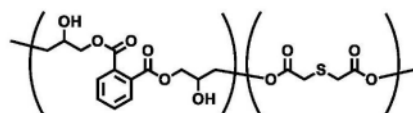
式(B1-22)



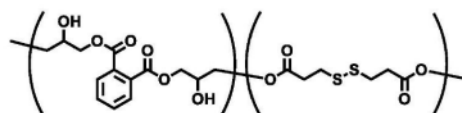
式(B1-23)



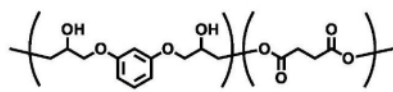
式(B1-24)



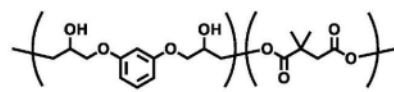
式(B1-25)



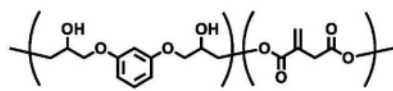
式(B1-26)



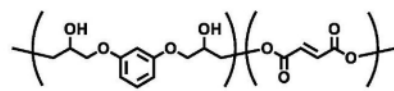
式(B1-27)



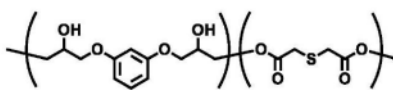
式(B1-28)



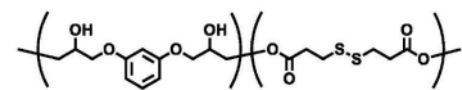
式(B1-29)



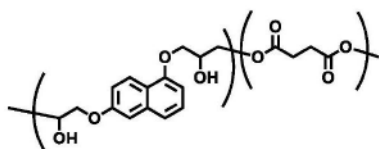
式(B1-30)



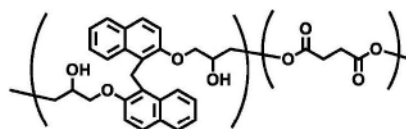
式(B1-31)



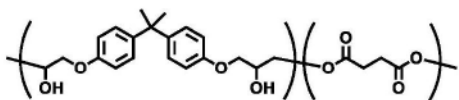
式(B1-32)



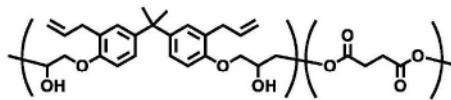
式(B1-33)



式(B1-34)

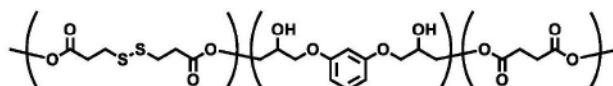


式(B1-35)

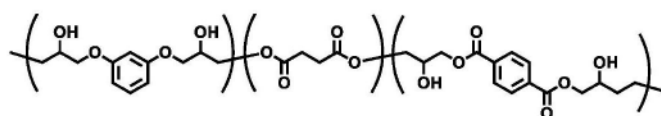


式(B1-36)

[0092]



式(B1-37)

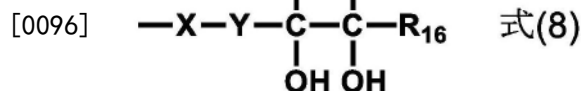


式(B1-38)

[0093] 此外,作为上述单元结构内具有至少1个羟基的树脂,可以为在末端具有在分子内包含至少1组彼此相邻的2个羟基的结构树脂。

[0094] 上述在分子内包含至少1组彼此相邻的2个羟基的结构可以为1,2-乙烷二醇结构。

[0095] 上述1,2-乙烷二醇结构可以包含式(8)所示的结构。



[0097] (在式(8)中,X表示-COO-、-O-、-S-或-NR₁₇-中的任一者,R₁₇表示氢原子或甲基。Y表示可以被取代的碳原子数1~4的亚烷基。R₁₄、R₁₅和R₁₆分别为氢原子、可以被取代的碳原子数1~10的烷基或碳原子数6~40的芳基,R₁₄可以与R₁₅或R₁₆一起而形成环。)

[0098] 作为R₁₄与R₁₅或R₁₆一起而形成环的具体例,可举出环戊烷、环己烷、二环[2,2,1]庚烷等。

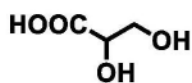
[0099] 在上述形成环的情况下,例如通过使环戊烷-1,2-二醇、环己烷-1,2-二醇、二环[2,2,1]庚烷-1,2-二醇等化合物与聚合物末端反应来衍生。

[0100] 在上述式(8)中,R₁₄、R₁₅和R₁₆可以为氢原子。

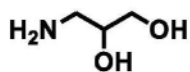
[0101] 在上述式(8)中,Y可以为亚甲基。

[0102] 在上述式(8)中,X可以为-S-。

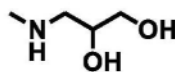
[0103] 作为形成具有1,2-乙烷二醇结构的上述聚合物的末端的化合物,可以例示例如,下述式(E-1)~式(E-4)所示的化合物。



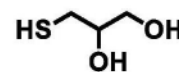
式(E-1)



式(E-2)



式(E-3)

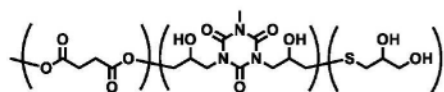


式(E-4)

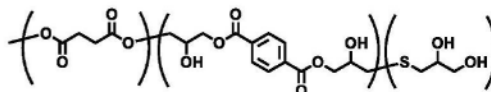
[0104]

[0105] 此外,形成具有1,2-乙烷二醇结构的上述聚合物的末端的结构可以例示例如下述

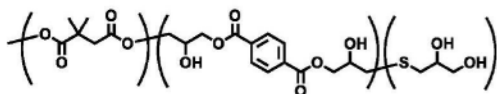
式(B1-39) ~ 式(B1-50), 但不限于这些例子。



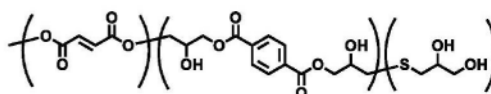
式(B1-39)



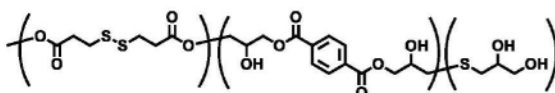
式(B1-40)



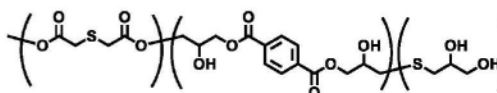
式(B1-41)



式(B1-42)

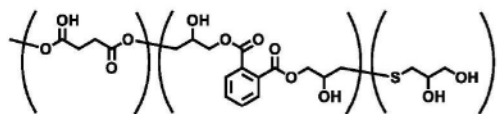


式(B1-43)

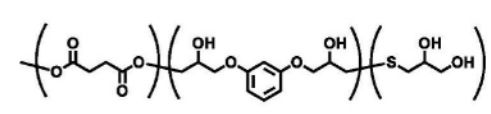


式(B1-44)

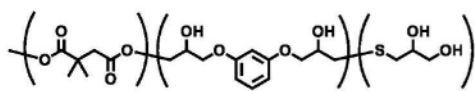
[0106]



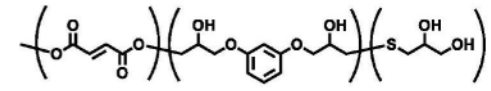
式(B1-45)



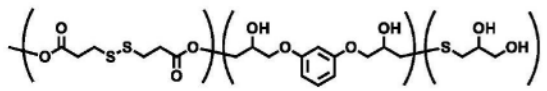
式(B1-46)



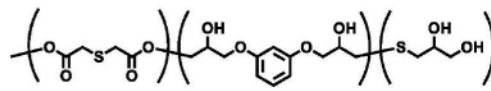
式(B1-47)



式(B1-48)



式(B1-49)



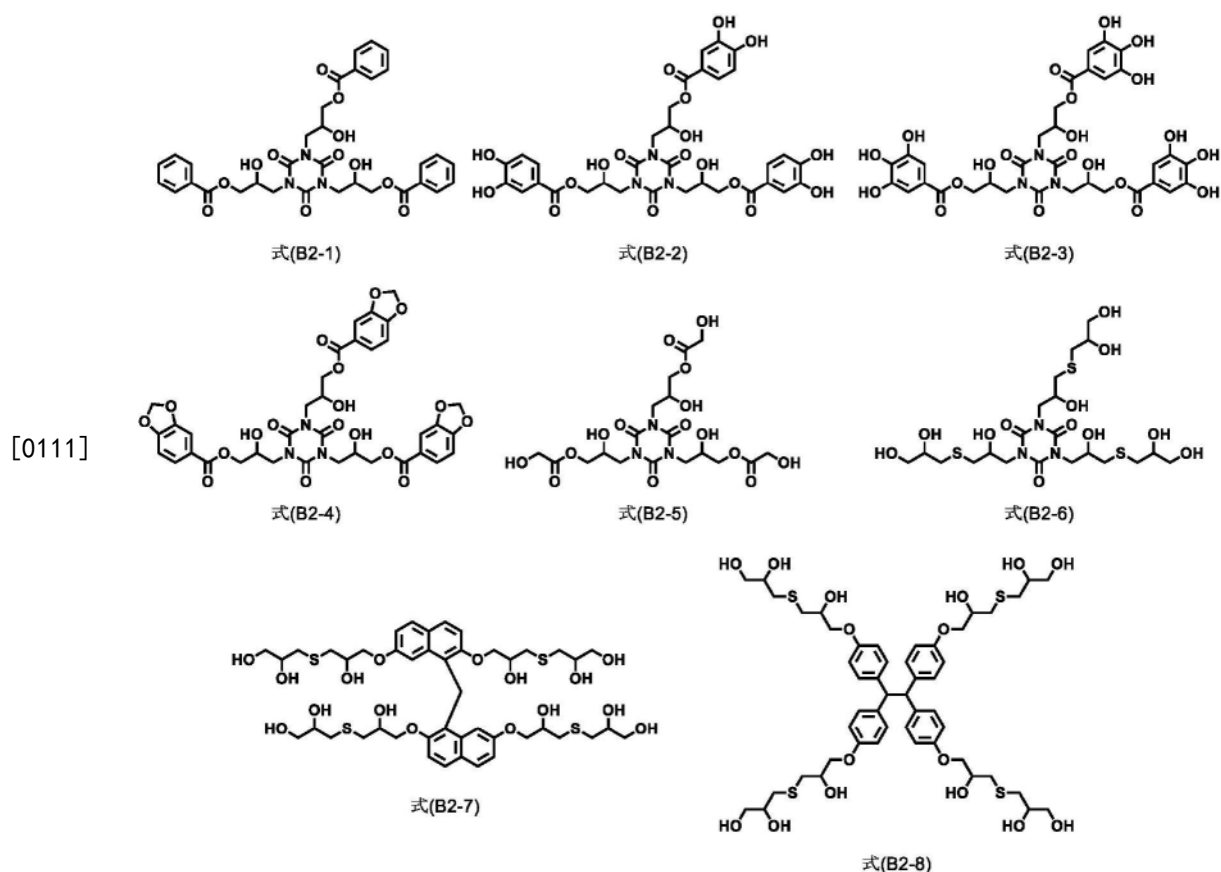
式(B1-50)

[0107] 作为上述单体, 可以使用分子量1000以下的单体。上述单体的分子量优选为200 ~ 1,000, 更优选为500 ~ 1,000。

[0108] 进一步, 上述单体优选在单体分子内具有至少1个羟基。

[0109] 作为上述在单体内具有至少1个羟基的单体(B2), 可以例示例如, 下述式(B2-1) ~ 式(B2-8), 但不限于这些例子。

[0110] 需要说明的是, 上述在单体内具有至少1个羟基的单体(B2) 例如可以通过多官能环氧化合物与产质子化合物的反应来获得。



[0112] <溶剂>

[0113] 本发明的保护膜形成用组合物可以通过使上述各成分溶解于有机溶剂来调制,以均匀的溶液状态使用。

[0114] 作为本发明涉及的保护膜形成用组合物的溶剂,只要是可以溶解上述(B)树脂或单体的溶剂,就可以没有特别限制地使用。特别是,由于本发明涉及的保护膜形成用组合物是以均匀的溶液状态使用的,因此如果考虑其涂布性能,则推荐并用在光刻工序中一般使用的溶剂。

[0115] 作为上述有机溶剂,可举出例如,乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚、丙二醇、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环戊酮、环己酮、环庚酮、4-甲基-2-戊醇、2-羟基异丁酸甲酯、2-羟基异丁酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、乙酸2-羟基乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、2-庚酮、甲氧基环戊烷、茴香醚、 γ -丁内酯、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、和N,N-二甲基乙酰胺。这些溶剂可以单独使用或组合使用2种以上。

[0116] 这些溶剂中优选丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、和环己酮等。特别优选丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯。

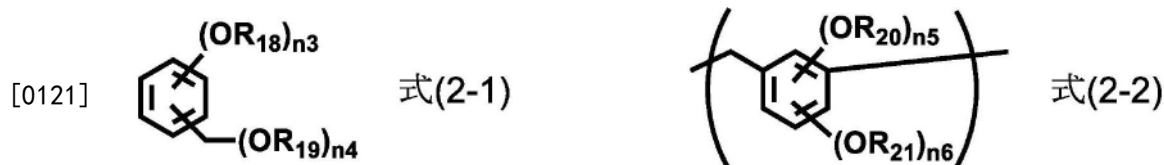
[0117] [交联剂]

[0118] 本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物可以包含交联剂成分。作为该交联剂,可举出三聚氰胺系、取代脲系、或它们的聚合物系等。优选为具有至少2个交联形成取代基的交

联剂,为甲氧基甲基化甘脲、丁氧基甲基化甘脲、甲氧基甲基化三聚氰胺、丁氧基甲基化三聚氰胺、甲氧基甲基化苯胍胺、丁氧基甲基化苯胍胺、甲氧基甲基化脲、丁氧基甲基化脲、甲氧基甲基化硫脲、或甲氧基甲基化硫脲等化合物。此外,也可以使用这些化合物的缩合物。

[0119] 此外,作为上述交联剂,可以使用耐热性高的交联剂。作为耐热性高的交联剂,可以使用在分子内含有具有芳香族环(例如,苯环、萘环)的交联形成取代基的化合物。

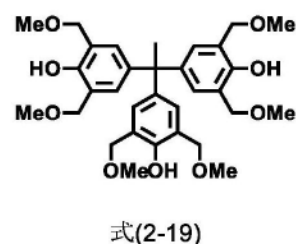
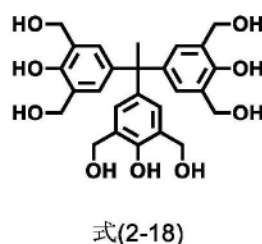
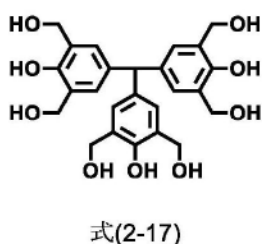
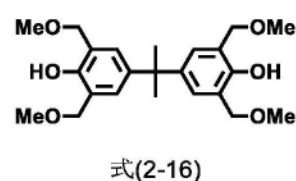
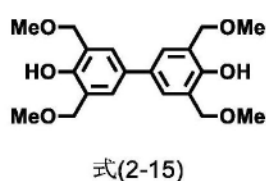
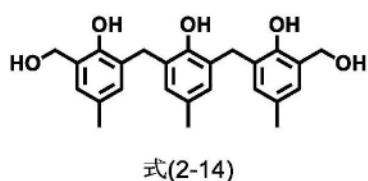
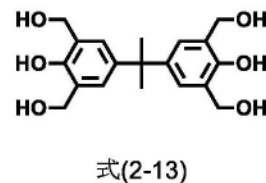
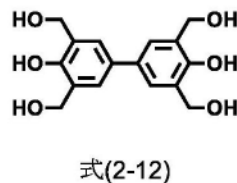
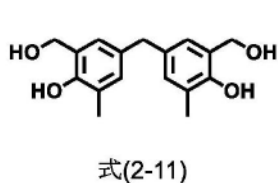
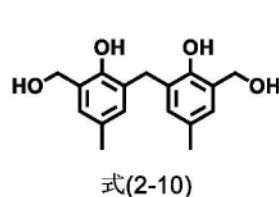
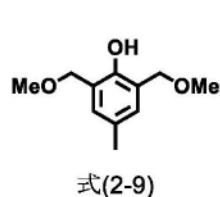
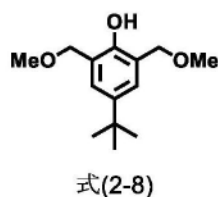
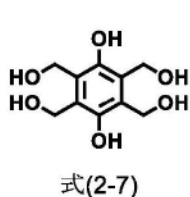
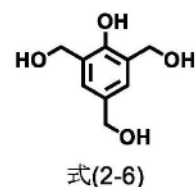
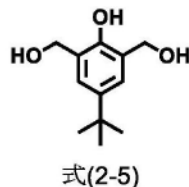
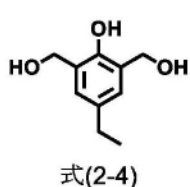
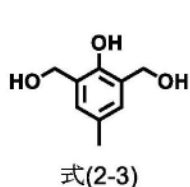
[0120] 该化合物可举出具有下述式(2-1)的部分结构的化合物、具有下述式(2-2)的重复单元的聚合物或低聚物。



[0122] 上述 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 、和 R_{21} 为氢原子或碳原子数1~10的烷基,这些烷基可以使用上述例示。

[0123] n_3 满足 $1 \leq n_3 \leq 6$, n_4 满足 $1 \leq n_4 \leq 5$, n_5 满足 $1 \leq n_5 \leq 4$, n_6 满足 $1 \leq n_6 \leq 3$ 。

[0124] 式(2-1)所示的化合物由以下式(2-3)~式(2-19)例示。



[0126] 上述化合物可以作为旭有机材工业(株)、本州化学工业(株)的制品而获得。例如上述交联剂中式(2-15)的化合物可以作为旭有机材工业(株)、商品名TMOM-BP而获得。

[0127] 交联剂的添加量根据所使用的涂布溶剂、所使用的基底基板、所要求的溶液粘度、所要求的膜形状等而变动,但相对于保护膜形成用组合物的全部固体成分通常为0.001~80质量%,优选为0.01~50质量%,进一步优选为0.1~40质量%。这些交联剂也有时发生由自缩合引起的交联反应,但在本发明的上述聚合物中存在交联性取代基的情况下,可以与这些交联性取代基发生交联反应。

[0128] [交联催化剂]

[0129] 为了促进交联反应,本发明的保护膜形成用组合物可以含有交联催化剂作为可选成分。作为该交联催化剂,除了酸性化合物、碱性化合物以外,还可以使用通过热而产生酸或碱的化合物,但优选为交联酸催化剂。作为酸性化合物,可以使用磺酸化合物或羧酸化合物,作为通过热而产生酸的化合物,可以使用热产酸剂。

[0130] 作为磺酸化合物或羧酸化合物,可举出例如,对甲苯磺酸、三氟甲磺酸、吡啶鎓三氟甲磺酸盐、吡啶鎓-对甲苯磺酸盐、吡啶鎓-4-羟基苯磺酸盐、水杨酸、樟脑磺酸、5-磺基水杨酸、4-氯苯磺酸、4-苯酚磺酸、吡啶鎓-4-苯酚磺酸盐、苯二磺酸、1-萘磺酸、4-硝基苯磺酸、柠檬酸、苯甲酸、羟基苯甲酸。

[0131] 作为热产酸剂,可举出例如,K-PURE(注册商标)CXC-1612、K-PURE CXC-1614、K-PURE TAG-2172、K-PURE TAG-2179、K-PURE TAG-2678、K-PURE TAG2689(以上,King Industries社制)、和SI-45、SI-60、SI-80、SI-100、SI-110、SI-150(以上,三新化学工业株式会社制)。

[0132] 这些交联催化剂可以使用1种或组合使用2种以上。此外,作为碱性化合物,可以使用胺化合物或氢氧化铵化合物,作为通过热而产生碱的化合物,可以使用脲。

[0133] 作为胺化合物,可举出例如,三乙醇胺、三丁醇胺、三甲基胺、三乙胺、三正丙基胺、三异丙基胺、三正丁基胺、三-叔丁基胺、三正辛基胺、三异丙醇胺、苄基二乙醇胺、硬脂基二乙醇胺、和二氮杂二环辛烷等叔胺、吡啶和4-二甲基氨基吡啶等芳香族胺。此外,苄基胺和正丁基胺等伯胺、二乙基胺和二正丁基胺等仲胺也可作为胺化合物而举出。这些胺化合物可以单独使用或组合使用二种以上。

[0134] 作为氢氧化铵化合物,可举出例如,氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、氢氧化四丙基铵、氢氧化四丁基铵、氢氧化苄基三甲基铵、氢氧化苄基三乙基铵、氢氧化鲸蜡基三甲基铵、氢氧化苯基三甲基铵、氢氧化苯基三乙基铵。

[0135] 此外,作为通过热而产生碱的化合物,可以使用例如,具有酰胺基、氨基甲酸酯基或氮丙啶基那样的热不稳定性基,通过加热而生成胺的化合物。除此以外,脲、苄基三甲基氯化铵、苄基三乙基氯化铵、苄基二甲基苯基氯化铵、苄基十二烷基二甲基氯化铵、苄基三丁基氯化铵、氯化胆碱也可作为通过热而产生碱的化合物而举出。

[0136] 在上述保护膜形成用组合物包含交联催化剂的情况下,其含量相对于保护膜形成用组合物的全部固体成分通常为0.0001~20质量%,优选为0.01~15质量%,进一步优选为0.1~10质量%。

[0137] [表面活性剂]

[0138] 为了提高对半导体基板的涂布性,本发明的保护膜形成用组合物可以含有表面活性剂作为可选成分。作为上述表面活性剂,可以举出例如聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯鲸蜡基醚、聚氧乙烯油基醚等聚氧乙烷基醚类、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚等聚氧乙烷基芳基醚类、聚氧乙烯/聚氧丙烯嵌段共聚物类、失水山梨糖醇单月桂酸酯、失水山梨糖醇单棕榈酸酯、失水山梨糖醇单硬脂酸酯、失水山梨糖醇单油酸酯、失水山梨糖醇三油酸酯、失水山梨糖醇三硬脂酸酯等失水山梨糖醇脂肪酸酯类、聚氧乙烯失水山梨糖醇单月桂酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇单棕榈酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇单硬脂酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇三油酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇三硬脂酸酯等聚氧乙烯失水山梨糖醇脂肪酸酯类等非离子系表面活性剂、エフトップ(注册商标)EF301、エフトップEF303、エフトップEF352(三菱マテリアル電子化成株式会社制)、メガファック(注册商标)F171、メガファックF173、メガファックR-30、メガファックR-40、メガファックR-40-LM(DIC株式会社制)、フロラードFC430、フロラードFC431(住友スリーエム株式会社制)、アサヒガード(注册商标)AG710、サーフロン(注册商标)S-382、サーフロンSC101、サーフロンSC102、サーフロンSC103、サーフロンSC104、サーフロンSC105、サーフロンSC106(旭硝子株式会社制)等氟系表面活性剂、有机硅氧烷聚合物KP341(信越化学工业株式会社制)。这些表面活性剂可以单独使用或组合使用二种以上。在上述保护膜形成用组合物包含表面活性剂的情况下,其含量相对于保护膜形成用组合物的全部固体成分通常为0.0001~10质量%,优选为0.01~5质量%。

[0139] [保护膜形成用组合物]

[0140] 本发明涉及的保护膜形成用组合物的固体成分通常为0.1~70质量%,优选为0.1~60质量%。固体成分为从保护膜形成用组合物除去溶剂后的全部成分的含有比例。固体成分中的聚合物的比例按照1~100质量%、1~99.9质量%、50~99.9质量%、50~95质量%、50~90质量%的顺序优选。

[0141] [耐半导体用湿蚀刻液的保护膜、带有抗蚀剂图案的基板和半导体装置的制造方法]

[0142] 以下,对使用了本发明涉及的保护膜形成用组合物的带有抗蚀剂图案的基板的制造方法和半导体装置的制造方法进行说明。

[0143] 本发明涉及的带有抗蚀剂图案的基板可以通过将上述保护膜形成用组合物涂布在半导体基板上,进行烧成来制造。

[0144] 作为涂布本发明的保护膜形成用组合物的半导体基板,可举出例如,硅晶片、锗晶片、和砷化镓、磷化铟、氮化镓、氮化铟、氮化铝等化合物半导体晶片。

[0145] 在使用在表面形成了无机膜的半导体基板的情况下,该无机膜可通过例如,ALD(原子层沉积)法、CVD(化学气相沉积)法、反应性溅射法、离子镀膜法、真空蒸镀膜法、旋转涂布法(旋涂玻璃:SOG)而形成。作为上述无机膜,可举出例如,多晶硅膜、氧化硅膜、氮化硅膜、氮氧化硅膜、BPSG(Boro-Phospho Silicate Glass:硼磷硅玻璃)膜、氮化钛膜、氮氧化钛膜、氮化钨膜、氮化镓膜、和砷化镓膜。

[0146] 在这样的半导体基板上,通过旋涂器、涂布机等适当的涂布方法而涂布本发明的保护膜形成用组合物。然后,通过使用电热板等加热手段进行烘烤而形成保护膜。作为烘烤条件,从烘烤温度100℃~400℃、烘烤时间0.3分钟~60分钟中适当选择。优选为烘烤温度

120℃~350℃,烘烤时间0.5分钟~30分钟,更优选为烘烤温度150℃~300℃,烘烤时间0.8分钟~10分钟。作为所形成的保护膜膜厚,例如为0.001μm~10μm,优选为0.002μm~1μm,更优选为0.005μm~0.5μm。在烘烤时的温度低于上述范围的情况下,有时交联变得不充分,不易获得所形成的保护膜对抗蚀剂溶剂或碱性过氧化氢水溶液的耐性。另一方面,在烘烤时的温度高于上述范围的情况下,有时保护膜因热而分解。

[0147] 曝光通过用于形成规定的图案的掩模(中间掩模)而进行,使用例如,i射线、KrF准分子激光、ArF准分子激光、EUV(超紫外线)或EB(电子射线)。显影可使用碱性显影液,从显影温度5℃~50℃,显影时间10秒~300秒适当选择。作为碱性显影液,可以使用例如,氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、硅酸钠、偏硅酸钠、氨水等无机碱类、乙基胺、正丙基胺等伯胺类、二乙基胺、二正丁基胺等仲胺类、三乙胺、甲基二乙基胺等叔胺类、二甲基乙醇胺、三乙醇胺等醇胺类、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、胆碱等季铵盐、吡咯、哌啶等环状胺类等碱类的水溶液。进一步,也可以在上述碱类的水溶液中添加适当量的异丙醇等醇类、非离子系等的表面活性剂而使用。它们之中优选的显影液为季铵盐,进一步优选为四甲基氢氧化铵和胆碱。进一步,也可以在这些显影液中加入表面活性剂等。也可以使用代替碱性显影液,用乙酸丁酯等有机溶剂进行显影,将光致抗蚀剂的碱溶解速度未提高的部分显影的方法。

[0148] 接着,以所形成的抗蚀剂图案作为掩模,将上述保护膜进行干蚀刻。此时,在所使用的半导体基板的表面形成有上述无机膜的情况下,使该无机膜的表面露出,在所使用的半导体基板的表面未形成上述无机膜的情况下,使该半导体基板的表面露出。

[0149] [半导体用湿蚀刻液]

[0150] 进一步,通过以干蚀刻后的保护膜(在该保护膜上残存抗蚀剂图案的情况下,也以该抗蚀剂图案)作为掩模,使用半导体用湿蚀刻液进行湿蚀刻,从而形成所希望的图案。

[0151] 作为半导体用湿蚀刻液,可以使用用于将半导体用晶片进行蚀刻加工的一般的药液,例如显示酸性的物质、显示碱性的物质都可以使用。

[0152] 作为显示酸性的物质,可举出例如过氧化氢、氢氟酸、氟化铵、酸性氟化铵、氟化氢铵、缓冲氢氟酸、盐酸、硝酸、硫酸、磷酸或它们的混合液。

[0153] 作为显示碱性的物质,可以举出氨、氢氧化钠、氢氧化钾、氰化钠、氰化钾、将三乙醇胺等有机胺与过氧化氢水进行混合使pH为碱性的碱性过氧化氢水。作为具体例,可举出SC-1(氨-过氧化氢溶液)。除此以外,也可以使用可以使pH为碱性的物质,例如将脲与过氧化氢水进行混合,通过加热而引起脲的热分解从而使氨产生,最终使pH为碱性的物质作为湿蚀刻的药液。

[0154] 它们之中,优选为酸性过氧化氢水。

[0155] 这些药液也可以包含表面活性剂等添加剂。

[0156] 半导体用湿蚀刻液的使用温度期望为25℃~90℃,进一步期望为40℃~80℃。作为湿蚀刻时间,期望为0.5分钟~30分钟,进一步期望为1分钟~20分钟。

[0157] 实施例

[0158] 接下来举出实施例而具体地说明本发明的内容,但本发明不限于此。

[0159] 显示在下述合成例中获得的聚合物的重均分子量的测定所使用的装置等。

[0160] 装置:東ソー株式会社制HLC-8320GPC

[0161] GPC柱:Shodex(注册商标)・Asahipak(注册商标)(昭和电工(株))

[0162] 柱温度:40℃

[0163] 流量:0.35mL/分钟

[0164] 洗脱液:四氢呋喃(THF)

[0165] 标准试样:聚苯乙烯(東ソー株式会社)

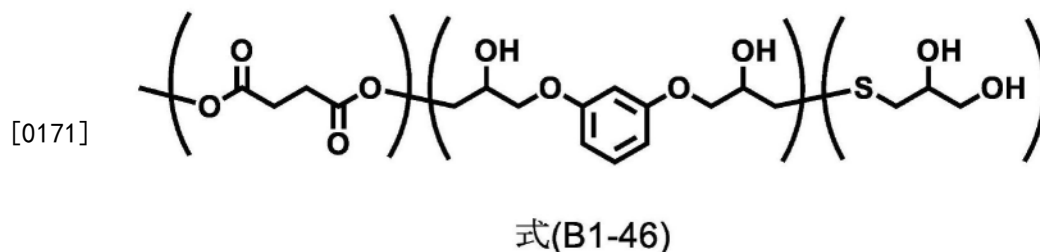
[0166] <合成例1>

[0167] 将在间苯二酚二缩水甘油基醚(制品名:デナコールEX-201-IM,ナガセケムテックス株式会社制)10.00g、琥珀酸6.09g、乙基三苯基溴化~~磷~~0.80g中加入了丙二醇单甲基醚67.55g的反应烧瓶在氮气气氛下,在100℃下加热搅拌27小时。所得的反应生成物相当于式(B1-27),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为3000。



[0169] <合成例2>

[0170] 将在间苯二酚二缩水甘油基醚(制品名:デナコールEX-201-IM,ナガセケムテックス株式会社制,50.0重量%丙二醇单甲基醚溶液)25.00g、琥珀酸5.06g、1-硫代甘油2.32g、四丁基溴化~~磷~~1.36g中加入了丙二醇单甲基醚72.49g的反应烧瓶在氮气气氛下,在100℃下加热搅拌21小时。所得的反应生成物相当于式(B1-46),由GPC得到的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为3300。



[0172] <试制例1>

[0173] 加入相当于上述式(B1-27)的反应生成物的溶液(固体成分为16.7重量%)5.09g、作为交联催化剂的吡啶~~鎓~~-三氟甲磺酸盐0.03g、作为表面活性剂的氟系表面活性剂(制品名:メガファックR-40,DIC株式会社制)0.001g、作为添加剂的上述式(A-4)所示的均苯四甲酸0.03g、丙二醇单甲基醚12.95g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.91g,调制出保护膜形成用组合物的溶液。

[0174] <试制例2>

[0175] 加入相当于上述式(B1-27)的反应生成物的溶液(固体成分为16.7重量%)5.09g、作为交联催化剂的吡啶~~鎓~~-三氟甲磺酸盐0.03g、作为表面活性剂的氟系表面活性剂(制品名:メガファックR-40,DIC株式会社制)0.001g、作为添加剂的上述式(A-23)所示的四氢呋喃-2,3,4,5-四甲酸0.03g、丙二醇单甲基醚12.95g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.91g,调制出保护膜形成用组合物的溶液。

[0176] <试制例3>

[0177] 加入相当于上述式 (B1-46) 的反应生成物的溶液 (固体成分为16.2重量%) 5.23g、作为交联催化剂的吡啶~~鎓~~-三氟甲磺酸盐0.03g、作为表面活性剂的氟系表面活性剂 (制品名:メガファックR-40,DIC株式会社制) 0.001g、作为添加剂的上述式 (A-4) 所示的均苯四甲酸0.03g、丙二醇单甲基醚12.81g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.91g,调制出保护膜形成用组合物的溶液。

[0178] <试制例4>

[0179] 加入相当于上述式 (B1-46) 的反应生成物的溶液 (固体成分为16.2重量%) 5.04g、作为交联催化剂的吡啶~~鎓~~-三氟甲磺酸盐0.04g、作为表面活性剂的氟系表面活性剂 (制品名:メガファックR-40,DIC株式会社制) 0.001g、作为添加剂的上述式 (A-4) 所示的均苯四甲酸0.04g、丙二醇单甲基醚12.97g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.91g,调制出保护膜形成用组合物的溶液。

[0180] <试制例5>

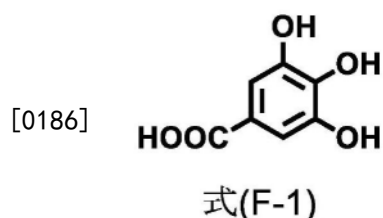
[0181] 加入相当于上述式 (B1-46) 的反应生成物的溶液 (固体成分为16.2重量%) 4.44g、作为交联剂的3,3',5,5'-四(甲氧基甲基)-4,4'-二羟基联苯 (制品名:TMOM-BP,本州化学工业株式会社制) 0.14g、作为交联催化剂的吡啶~~鎓~~-4-羟基苯磺酸盐0.01g、作为表面活性剂的氟系表面活性剂 (制品名:メガファックR-40,DIC株式会社制) 0.001g、作为添加剂的上述式 (A-4) 所示的均苯四甲酸0.02g、丙二醇单甲基醚13.47g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.91g,调制出保护膜形成用组合物的溶液。

[0182] <试制比较例1>

[0183] 加入相当于上述式 (B1-46) 的反应生成物的溶液 (固体成分为16.7重量%) 5.24g、作为交联催化剂的吡啶~~鎓~~-三氟甲磺酸盐0.03g、作为表面活性剂的氟系表面活性剂 (制品名:メガファックR-40,DIC株式会社制) 0.001g、丙二醇单甲基醚12.83g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.91g,调制出保护膜形成用组合物的溶液。

[0184] <试制比较例2>

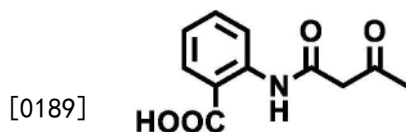
[0185] 加入相当于上述式 (B1-46) 的反应生成物的溶液 (固体成分为16.7重量%) 5.09g、作为交联催化剂的吡啶~~鎓~~-三氟甲磺酸盐0.03g、作为表面活性剂的氟系表面活性剂 (制品名:メガファックR-40,DIC株式会社制) 0.001g、作为添加剂的下述式 (F-1) 所示的没食子酸0.03g、丙二醇单甲基醚12.95g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.91g,调制出保护膜形成用组合物的溶液。



[0187] <试制比较例3>

[0188] 加入相当于上述式 (B1-46) 的反应生成物的溶液 (固体成分为16.7重量%) 5.09g、作为交联催化剂的吡啶~~鎓~~-三氟甲磺酸盐0.03g、作为表面活性剂的氟系表面活性剂 (制品

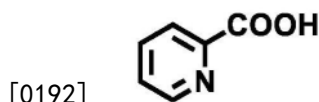
名:メガファックR-40,DIC株式会社制)0.001g、作为添加剂的下述式(F-2)所示的N-乙酰乙酰邻氨基苯甲酸0.03g、丙二醇单甲基醚12.95g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.91g,调制出保护膜形成用组合物的溶液。



式(F-2)

[0190] <试制比较例4>

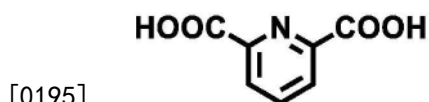
[0191] 加入相当于上述式(B1-46)的反应生成物的溶液(固体成分为16.7重量%)5.09g、作为交联催化剂的吡啶鎓-三氟甲磺酸盐0.03g、作为表面活性剂的氟系表面活性剂(制品名:メガファックR-40,DIC株式会社制)0.001g、作为添加剂的下述式(F-3)所示的皮考啉酸0.03g、丙二醇单甲基醚12.95g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.91g,调制出保护膜形成用组合物的溶液。



式(F-3)

[0193] <试制比较例5>

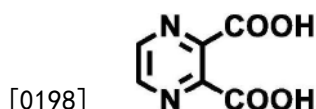
[0194] 加入相当于上述式(B1-46)的反应生成物的溶液(固体成分为16.7重量%)5.09g、作为交联催化剂的吡啶鎓-三氟甲磺酸盐0.03g、作为表面活性剂的氟系表面活性剂(制品名:メガファックR-40,DIC株式会社制)0.001g、作为添加剂的下述式(F-4)所示的2,6-吡啶二甲酸0.03g、丙二醇单甲基醚12.95g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.91g,调制出保护膜形成用组合物的溶液。



式(F-4)

[0196] <试制比较例6>

[0197] 加入相当于上述式(B1-46)的反应生成物的溶液(固体成分为16.7重量%)5.09g、作为交联催化剂的吡啶鎓-三氟甲磺酸盐0.03g、作为表面活性剂的氟系表面活性剂(制品名:メガファックR-40,DIC株式会社制)0.001g、作为添加剂的下述式(F-5)所示的2,3-吡嗪二甲酸0.03g、丙二醇单甲基醚12.95g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.91g,调制出保护膜形成用组合物的溶液。



式(F-5)

[0199] <试制比较例7>

[0200] 加入相当于上述式 (B1-46) 的反应生成物的溶液 (固体成分为16.2重量%) 5.38g、作为交联催化剂的吡啶鎓-三氟甲磺酸盐0.03g、作为表面活性剂的氟系表面活性剂 (制品名: メガファックR-40, DIC株式会社制) 0.001g、丙二醇单甲基醚12.68g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.91g, 调制出保护膜形成用组合物的溶液。

[0201] <试制比较例8>

[0202] 加入相当于上述式 (B1-46) 的反应生成物的溶液 (固体成分为16.2重量%) 5.23g、作为交联催化剂的吡啶鎓-三氟甲磺酸盐0.03g、作为表面活性剂的氟系表面活性剂 (制品名: メガファックR-40, DIC株式会社制) 0.001g、作为添加剂的上述式 (F-1) 所示的没食子酸0.03g、丙二醇单甲基醚12.81g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.91g, 调制出保护膜形成用组合物的溶液。

[0203] <试制比较例9>

[0204] 加入相当于上述式 (B1-46) 的反应生成物的溶液 (固体成分为16.2重量%) 5.28g、作为交联催化剂的吡啶鎓-三氟甲磺酸盐0.04g、作为表面活性剂的氟系表面活性剂 (制品名: メガファックR-40, DIC株式会社制) 0.001g、丙二醇单甲基醚12.77g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.91g, 调制出保护膜形成用组合物的溶液。

[0205] <试制比较例10>

[0206] 加入相当于上述式 (B1-46) 的反应生成物的溶液 (固体成分为16.2重量%) 5.04g、作为交联催化剂的吡啶鎓-三氟甲磺酸盐0.04g、作为表面活性剂的氟系表面活性剂 (制品名: メガファックR-40, DIC株式会社制) 0.001g、作为添加剂的上述式 (F-1) 所示的没食子酸0.04g、丙二醇单甲基醚12.97g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.91g, 调制出保护膜形成用组合物的溶液。

[0207] <试制比较例11>

[0208] 加入相当于上述式 (B1-46) 的反应生成物的溶液 (固体成分为16.2重量%) 4.54g、作为交联剂的3,3',5,5'-四(甲氧基甲基)-4,4'-二羟基联苯 (制品名: TMOM-BP, 本州化学工业株式会社制) 0.15g、作为交联催化剂的吡啶鎓-4-羟基苯磺酸盐0.01g、作为表面活性剂的氟系表面活性剂 (制品名: メガファックR-40, DIC株式会社制) 0.001g、丙二醇单甲基醚13.38g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.91g, 调制出保护膜形成用组合物的溶液。

[0209] <比较试制例12>

[0210] 加入相当于上述式 (B1-46) 的反应生成物的溶液 (固体成分为16.2重量%) 4.44g、作为交联剂的3,3',5,5'-四(甲氧基甲基)-4,4'-二羟基联苯 (制品名: TMOM-BP, 本州化学工业株式会社制) 0.14g、作为交联催化剂的吡啶鎓-4-羟基苯磺酸盐0.01g、作为表面活性剂的氟系表面活性剂 (制品名: メガファックR-40, DIC株式会社制) 0.001g、作为添加剂的上述式 (F-1) 所示的没食子酸0.02g、丙二醇单甲基醚13.47g、丙二醇单甲基醚乙酸酯1.91g, 调制出保护膜形成用组合物的溶液。

[0211] [对酸性过氧化氢水的耐性试验]

[0212] 作为对酸性过氧化氢水的耐性评价, 将在试制例1~试制例5和试制比较例1~试制比较例12中调制的保护膜形成用组合物各自涂布于50nm膜厚的TiN (氮化钛) 蒸镀基板、

30nm膜厚的TiN(氮化钛)蒸镀基板、30nm膜厚的TiON(氮氧化钛)蒸镀基板、30nm膜厚的WN(氮化钨)蒸镀基板,在250℃下加热1分钟,从而以成为膜厚110nm的方式成膜。将所得的各基板上的保护膜设为实施例1~实施例7和比较例1~比较例16。将各实施例和比较例的详细示于表1中。

[0213] [表1]

例	保护膜形成用组合物	基板(蒸镀膜厚)
实施例 1	试制例 1	TiN(50nm)
实施例 2	试制例 2	TiN(50nm)
实施例 3	试制例 3	TiN(50nm)
实施例 4	试制例 4	TiON(30nm)
实施例 5	试制例 4	WN(30nm)
实施例 6	试制例 5	TiN(30nm)
实施例 7	试制例 5	TiON(30nm)
比较例 1	试制比较例 1	TiN(50nm)
比较例 2	试制比较例 2	TiN(50nm)
比较例 3	试制比较例 3	TiN(50nm)
比较例 4	试制比较例 4	TiN(50nm)
比较例 5	试制比较例 5	TiN(50nm)
比较例 6	试制比较例 6	TiN(50nm)
比较例 7	试制比较例 7	TiN(50nm)
比较例 8	试制比较例 8	TiN(50nm)
比较例 9	试制比较例 9	TiON(30nm)
比较例 10	试制比较例 10	TiON(30nm)
比较例 11	试制比较例 9	WN(30nm)
比较例 12	试制比较例 10	WN(30nm)
比较例 13	试制比较例 11	TiN(30nm)
比较例 14	试制比较例 12	TiN(30nm)
比较例 15	试制比较例 11	TiON(30nm)
比较例 16	试制比较例 12	TiON(30nm)

[0215] 接下来,将85%磷酸、30%过氧化氢水以成为重量比1:1的方式混合,调制出酸性过氧化氢水。进而,在加温到60℃的该酸性过氧化氢水中,将涂布了上述保护膜形成用组合物的各蒸镀基板浸渍一定时间。在浸渍后,将基板进行水洗,使其干燥后,利用目视确认保护膜的状态,从而测定了直到保护膜从基板剥离为止的时间。将从保护膜刚浸渍后到一部分或全部保护膜剥离为止所需要的时间设为“保护膜的剥离时间”,将其示于表[2-1]~表[2-6]中。需要说明的是,保护膜的剥离时间越长,则可以说对使用了酸性过氧化氢水的湿蚀刻液的耐性越高。

[0216] [表2-1]

[0217]	例	保护膜形成用组合物	基板(蒸镀膜厚)	保护膜的剥离时间
	实施例 1	试制例 1	TiN(50nm)	5 ~ 10 分钟
	实施例 2	试制例 2	TiN(50nm)	5 ~ 10 分钟
	比较例 2	试制比较例 2	TiN(50nm)	5 分钟以下
	比较例 3	试制比较例 3	TiN(50nm)	5 分钟以下
	比较例 4	试制比较例 4	TiN(50nm)	5 分钟以下
	比较例 5	试制比较例 5	TiN(50nm)	5 分钟以下
	比较例 6	试制比较例 6	TiN(50nm)	5 分钟以下

[0218] [表2-2]

[0219]	例	保护膜形成用组合物	基板(蒸镀膜厚)	保护膜的剥离时间
	实施例 3	试制例 3	TiN(50nm)	15 分钟以上
	比较例 7	试制比较例 7	TiN(50nm)	5 ~ 10 分钟
	比较例 8	试制比较例 8	TiN(50nm)	5 ~ 10 分钟

[0220] [表2-3]

[0221]	例	保护膜形成用组合物	基板(蒸镀膜厚)	保护膜的剥离时间
	实施例 4	试制例 4	TiON(30nm)	15 分钟以上
	比较例 9	试制比较例 9	TiON(30nm)	10 ~ 15 分钟
	比较例 10	试制比较例 10	TiON(30nm)	10 ~ 15 分钟

[0222] [表2-4]

[0223]	例	保护膜形成用组合物	基板(蒸镀膜厚)	保护膜的剥离时间
	实施例 5	试制例 4	WN(30nm)	5 ~ 10 分钟
	比较例 11	试制比较例 9	WN(30nm)	3 分钟以下
	比较例 12	试制比较例 10	WN(30nm)	3 ~ 5 分钟

[0224] [表2-5]

[0225]	例	保护膜形成用组合物	基板(蒸镀膜厚)	保护膜的剥离时间
	实施例 6	试制例 5	TiN(30nm)	15 分钟以上
	比较例 13	试制比较例 11	TiN(30nm)	5 分钟以下
	比较例 14	试制比较例 12	TiN(30nm)	10 ~ 15 分钟

[0226] [表2-6]

[0227]	例	保护膜形成用组合物	基板(蒸镀膜厚)	保护膜的剥离时间
	实施例 7	试制例 5	TiON(30nm)	10 ~ 15 分钟
	比较例 15	试制比较例 11	TiON(30nm)	5 分钟以下
	比较例 16	试制比较例 12	TiON(30nm)	5 ~ 10 分钟

[0228] 根据上述结果,在表[2-1]~表[2-6]各自中,即使在蒸镀基板种类不同的情况下,与各表中的比较例相比,实施例都是保护膜对酸性过氧化氢水的剥离时间长。即,可以说本申请记载的包含多元羧酸作为添加剂的保护膜形成用组合物与不包含其的保护膜形成用组合物相比,对使用了酸性过氧化氢水的湿蚀刻液显示良好的耐性。即,包含多元羧酸作为添加剂的保护膜形成用组合物作为耐半导体用湿蚀刻的保护膜是有用的。

[0229] 产业可利用性

[0230] 本发明涉及的保护膜形成用组合物由于在基板加工应用湿蚀刻液时耐性优异,具

有高干蚀刻速度,因此基板加工容易,在涂布于高低差基板的情况下提供平坦化性优异的保护膜。